

1 / 1 WPAT - ©Thomson Derwent

Accession Nbr :

2001-103000 [11]

Sec. Acc. CPI :

C2001-030230

Title :

Continuous production of triethylenediamine, used e.g. for production of pharmaceuticals and plastics, involves reacting feed stream containing ethylenediamine and water on pentasil-type zeolite catalyst

Derwent Classes :

A60 B02 E13

Patent Assignee :

(PERF-) PERFORMANCE CHEM HANDELS GMBH
(BADI) BASF AG

Inventor(s) :

FRAUENDORFER E; KLOCKEMANN W; FRAUENKRON M; STEIN B

Nbr of Patents :

9

Nbr of Countries :


95

Patent Number :


 WO200102404 A2 20010111 DW2001-11 C07D-487/08 Ger 13p *

AP: 2000WO-DE02111 20000704

DSNW: AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CR CU CZ DK
DM DZ EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK
LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI
SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW
DSRW: AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS LU MC MW
MZ NL OA PT SD SE SL SZ TZ UG ZW


 DE19930736 A1 20010118 DW2001-11 C07D-487/08

AP: 1999DE-1030736 19990705

 AU200069789 A 20010122 DW2001-25 C07D-487/08

FD: Based on WO200102404

AP: 2000AU-0069789 20000704

 DE19930736 C2 20010705 DW2001-37 C07D-487/08

AP: 1999DE-1030736 19990705

KR2002029896 A 20020420 DW2002-69 C07D-487/08

AP: 2002KR-0700099 20020104

CN1371377 A 20020925 DW2003-05 C07D-487/08

AP: 2000CN-0810013 20000704


 JP2003503499 W 20030128 DW2003-09 C07D-471/08 17p

FD: Based on WO200102404

BEST AVAILABLE COPY


THIS PAGE BLANK (USPTO)

AP: 2000WO-DE02111 20000704; 2001JP-0507840 20000704

 EP1272492 A2 20030108 DW2003-11 C07D-487/08 Ger
FD: Based on WO200102404

AP: 2000EP-0958103 20000704; 2000WO-DE02111 20000704

DSR: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT

 US6555688 B1 20030429 DW2003-31 C07D-487/08

AP: 2000US-0609740 20000705

Priority Details :

1999DE-1030736 19990705

IPC s :

C07B-061/00 C07D-471/08 C07D-487/08 B01J-029/40 C07D-241/00 C07D-241:00

Abstract :

WO200102404 A

NOVELTY - A process for the continuous production of triethylenediamine (TEDA) from ethylenediamine (EDA) using a feed stream containing EDA (5-80 wt.%) and water (2-60 wt.%) and a pentasil-type zeolite catalyst with a Si:Al ratio of (100:1)-(700:1), which is at least partly in the H⁺ and/or NH₄⁺ form, is new.

DETAILED DESCRIPTION - A process for the continuous production of triethylenediamine (TEDA) from ethylenediamine (EDA) using zeolite catalysts comprises using:

(a) a feed stream containing EDA (5-80 wt.%) in continuous operation;

(b) a pentasil-type zeolite catalyst with a Si:Al atomic ratio of (100:1)-(700:1), at least partly in the H⁺ and/or NH₄⁺ form;

(c) a feed stream with a water content of 2-60 wt.%; and

(d) a reaction temperature of 290-400 deg. C.

USE - Triethylenediamine is used e.g. in the production of pharmaceuticals and plastics, especially as a catalyst in the production of polyurethanes.

ADVANTAGE - The process enables the production of triethylenediamine (TEDA) from ethylenediamine (EDA) with high selectivity, using a feed stream in which EDA can be replaced by piperazine or derivatives such as hydroxyethyl- or aminoethyl-piperazine, so that the by-product piperazine, or mixtures of unreacted piperazine and TEDA, can be recycled (since TEDA is stable under the reaction conditions).(Dwg.0/0)

Manual Codes :

CPI: A02-A A05-G01A B06-D06 B11-C01 E06-D06 N06-A

Update Basic :

2001-11

Update Equivalents :

2001-11; 2001-25; 2001-37; 2002-69; 2003-05; 2003-09; 2003-11; 2003-31

Update Equivalents (Monthly) :

2001-05; 2001-07; 2002-10; 2003-01; 2003-02; 2003-05

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Januar 2001 (11.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/02404 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 487/08 //
(C07D 487/08, 241:00, 241:00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/02111

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Juli 2000 (04.07.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 30 736.9 5. Juli 1999 (05.07.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): PERFORMANCE CHEMICALS HANDELS
GMBH [DE/DE]; Zuckerkamp 3, D-21244 Buchholz
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLOCKEMANN,
Werner [DE/DE]; Zuckerkamp 3, D-21244 Buchholz
(DE). FRAUENDORFER, Erich [DE/DE]; Möwensteert
47, D-26723 Emden (DE).

(74) Anwälte: MÜLLER, Hans-Jürgen usw.; Müller,
Schupfner & Gauger, Karlstrasse 5, D-21244 Buchholz
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING TRIETHYLENE DIAMINE, USING ETHYLENE DIAMINE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TRIETHYLENDIAMIN UNTER EINSATZ VON ETHYLENDI-
AMIN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing triethylene diamine, using ethylene diamine as the educt and zeolite
catalysts of the pentasil type.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Triethylendiamin unter Einsatz von Ethylendia-
min als Edukt und Zeolith-Katalysatoren vom Pentasil-Typ.

WO 01/02404 A2

Verfahren zur Herstellung von Triethylendiamin unter Einsatz von Ethylendiamin

5 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Triethylendiamin (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, im Folgenden TEDA genannt) unter Einsatz von Ethylendiamin (1,2-Diaminoethan, im Folgenden EDA genannt) und Zeolith-Katalysatoren vom Pentasil-Typ.

10 Triethylendiamin ist ein wichtiger chemischer Grundstoff und findet unter anderem Verwendung bei der Herstellung von Pharmazeutika und Kunststoffen, insbesondere als Katalysator bei der Herstellung von Polyurethanen.

15 Die bekannten Verfahren zur Herstellung von TEDA unterscheiden sich im wesentlichen durch die Art der Ausgangsprodukte und der Katalysatoren. Grundsätzlich ist es vorteilhaft als Edukte günstige Basischemikalien wie Ethanolamin oder Ethylendiamin (EDA) einzusetzen. Herkömmliche Verfahren haben sich jedoch, insbesondere gegenüber dem Edukt EDA, als sehr wenig selektiv erwiesen. Überdies ist die Abtrennung der Verunreinigungen die bei der Cyclisierungsreaktion entstehen schwierig, so daß sich diese Verfahren technisch nicht durchsetzen konnten.

20 Verfahren zur Herstellung von TEDA unter Verwendung von EDA sind bereits vorgeschlagen worden.

25 Das in der US 3,285,920 (H.G. Muhlbauer et al., Jefferson Chemical Co.) beschriebene Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von TEDA und Piperazin (im Folgenden PIP genannt) ist ein 2-Stufenprozess, nach dem man zunächst Ethylendiamin, Ethanolamin und/oder deren Oligomere in Gegenwart von Ammoniak, Wasserstoff zu einem Gemisch aus Piperazin und N-(Beta-aminoethyl)-piperazin in einem reduktiven Aminierungsverfahren unter Einsatz von metalloxidischen Hydrierkatalysatoren umsetzt und den verbleibenden Rest – nach Abtrennung des Piperazins – in Gegenwart von Cyclisierungskatalysatoren wie Phosphatsalzen und Alumosilikaten cyclisiert. Die Ausbeuten an TEDA liegen bei etwa 25 %, die von Piperazin bei etwa 12 %.

35 In der EP 0 158 319 (Union Carbide Corp.) werden Zeolith-Katalysatoren wie ZSM-5 zur Herstellung von TEDA vorgeschlagen. Im wesentlichen hat die EP 0 158 319 cyclische Amin-Verbindungen als Edukte zum Gegenstand.

Aus der DE 37 35 212-A1 (entspricht EP 0 313 753) und der DE 37 35 214-A1 (entspricht EP 0 313 734, beide Hüls AG) ist ein Verfahren zur Herstellung eines PIP/TEDA Gemisches durch Umsetzung von Ethanolaminen und/oder Ethylendiamin in Gegenwart eines Zeolithen vom Pentasil-Typ bekannt. Nach dem Verfahren wird das Reaktionsgut bei 280 bis 380°C, einer LHSV (liquid hourly space velocity) 0,1 bis 10 h⁻¹ und bei einem Absolutdruck von 0,1 bis 10 bar in gasförmiger Form über einen Festbettkatalysator geleitet. Es wird auch vorgeschlagen, die Ausgangsverbindungen zusammen mit einem Verdünnungsmittel, wie z. B. Wasser, einzusetzen.

Gemäß der EP 0 382 055-A1 (entspricht DE 39 036 22, BASF AG) werden 1,2-Diaminoethan und 0 bis 200 mol% Piperazin an Aluminium-, Bor-, Gallium- und/oder Eisensilikat-Zeolithen bei folgenden bevorzugten Reaktionsbedingungen, im Falle einer Flüssigphasen-Reaktion, zu TEDA umgesetzt: Reaktionstemperatur 100 bis 300°C, Druck 1 bis 5 bar und WHSV 1 bis 10 h⁻¹. Soll die Reaktion in der Gasphase durchgeführt werden sind Temperaturen von 200 bis 400°C bevorzugt. Ein Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel wie Wasser kann zugesetzt werden.

Die DE 39 34 459-A1 (Bayer AG) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von TEDA und Piperazin (PIP) durch Umsetzung von EDA an Zeolithen vom Pentasil-Typ mit abgeschwächter Acidität. Solche Zeolithe sind nach der DE 39 34 459-A1 durch Austausch mindestens 50% aller austauschbaren Kationen durch Alkalimetallkationen erhältlich oder sind solche, bei denen das Aluminium des Zeolith-Gerüsts isomorph durch Eisen ersetzt ist. Nicht nach diesen Verfahren behandelte ZSM-5 Katalysatoren haben sich gemäß der DE 39 34 459-A1 als weniger geeignet erwiesen. Die Umsetzung wird bei einer Temperatur von 300 bis 400 °C und bei einer Katalysatorbelastung von 0,03 bis 2,0 kg/kg EDA/kg Zeolith/h durchgeführt, wobei EDA-Wasser- Gemische mit 2 bis 25 Mol, vorzugsweise 5 bis 15 Mol, Wasser pro Mol EDA eingesetzt werden.

In der neueren U.S.- Patentliteratur (US 5,731,449 und US 5,741,906; Air Products and Chemicals Inc. bzw. US 5,041,548 Idemitsu Kosan Ltd.) werden Verfahren zur Herstellung von TEDA aus EDA unter Einsatz modifizierter Pentasil-Katalysatoren vorgeschlagen. Nach der US 5,041,548 (Idemitsu Kosan Ltd.) wird z.B. vorgeschlagen Zeolith-Katalysatoren des ZSM-5 -Typs einzusetzen, die in Gegenwart organischer Cyclisierungsmittel wie Tetraalkylammonium-Verbindungen hergestellt sind.

In der US 5,756,741 (Air Products and Chemicals Inc.) wird ein zweistufiges Verfahren beschrieben, in dem zunächst aus einer Amino-Verbindung durch Cyclisierungsreaktion eine Piperazin reiche Zwischenstufe hergestellt wird, die dann unter Zusatz von z.B. EDA zu TEDA umgesetzt wird.

Den Verfahren nach dem Stand der Technik ist eine geringe Selektivität im Hinblick auf die Bildung von TEDA, ein hoher Anteil an Wasser als Verdünnungsmittel und ggf. zusätzlich eine aufwendige Katalysatorherstellung / -modifizierung gemeinsam. Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von TEDA aus leicht zugänglichen N-haltigen Ausgangsverbindungen zu entwickeln, das einfach durchzuführen ist und vor allem einen gegenüber dem Stand der Technik erhöhte Selektivität gewährleisten soll. Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Umsetzung von Ethylendiamin (EDA) unter Einsatz von Zeolith-Katalysatoren, das die Nachteile des Standes der Technik, wie insbesondere eine geringe Selektivität und hohen Piperazin-Anfall vermeidet und in hohen Ausbeuten zu TEDA von hoher Reinheit führt.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Triethylendiamin aus Ethylendiamin unter Einsatz von Zeolith-Katalysatoren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

- der Eduktstrom im kontinuierlichen Betrieb 5 bis 80 Gew.% Ethylendiamin, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.% und besonders bevorzugt 35 bis 60 Gew.% enthält,
- die Zeolith-Katalysatoren Zeolith-Katalysatoren des Pentasil-Typs mit Si : Al Atomverhältnissen von 100 zu 1 bis 700 zu 1, bevorzugt 100 zu 1 bis 350 zu 1, besonders bevorzugt 100 zu 1 bis 250 zu 1 und insbesondere von 150 zu 1 bis 250 zu 1, sind und zumindest teilweise in der H^+ und/oder NH_4^+ - Form, vorzugsweise in der H^+ - Form, vorliegen bzw. eingesetzt werden,
- der Eduktstrom einen Wassergehalt 2 bis 60 Gew.% , vorzugsweise 10 bis 40 Gew.%, besonders bevorzugt 10 bis 30 Gew.%, aufweist, bezogen auf den Eduktstrom, und
- die Reaktionstemperatur von 290 bis 400°C, bevorzugt 310 bis 370°C, besonders bevorzugt 310 bis 350 °C, beträgt.

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

Der Zeolith-Katalysator vom Pentasil-Typ, der als Katalysator in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Triethylendiamin eingesetzt wird, weist eine kristalline Skellet - Struktur aus Siliciumdioxid und Aluminiumoxid auf. Sofern

der Zeolith-Katalysator vom Pentasil-Typ das Atomverhältnis Si : Al, wie oben angegeben, aufweist, bestehen im wesentlichen weder zusätzliche Erfordernisse bezüglich des Zeolith - Materials als solchem noch bezüglich des Verfahrens nach dem dieses erhältlich ist.

Als erfindungsgemäß einzusetzende Zeolith-Katalysatoren des Pentasil-Typs sind z.B. folgende Typen geeignet: ZSM-5, ZSM-11, ZSM-23, ZSM-53, NU-87, ZSM-35, ZSM-48 und Mischstrukturen aus mindestens zwei der oben genannten Zeolithe, insbesondere ZSM-5 und ZSM -11, sowie deren Mischstrukturen.

Liegt der erfindungsgemäß einzusetzende Zeolith-Katalysatoren des Pentasil-Typ aufgrund der Art der Produktion nicht in der gewünschten aciden H-Form vor, sondern z. B. in der Na-Form (oder einer anderen beliebigen Salzform), dann kann dieser durch Ionenaustausch, z. B. mit Ammoniumionen, und anschließender Kalzinierung oder durch Behandlung durch Säuren vollkommen oder partiell in die gewünschte H⁺ - oder NH₄⁺ -Form überführt werden. Um eine möglichst hohe Selektivität, hohe Umsätze sowie lange Standzeiten zu erreichen, kann es vorteilhaft sein, die Zeolithe zu modifizieren. Eine geeignete Modifizierung der Katalysatoren besteht darin, daß man das zeolithische Material - verformt oder unverformt - einer Behandlung, gemäß Stand der Technik, mit Protonen-Säuren - wie z. B. Salzsäure, Schwefelsäure, Flußsäure, Phosphorsäure, einer Carbonsäure oder Dicarbonsäure - und/oder Komplexbildnern und/oder Wasserdampf unterwirft.

Weiterhin haben sich folgende Reaktionsbedingungen als günstig erwiesen:

- eine WHSV (weight hourly space velocity) von 0,05 bis 6 h⁻¹, vorzugsweise von 0,2 bis 1 h⁻¹, besonders bevorzugt von 0,6 bis 1 h⁻¹ und
- ein Druck(absolut) von 0, 1 bis 10 bar, vorzugsweise von 0,8 bis 2 bar.

Der Eduktstrom kann mit einem inerten Trägergas, wie Stickstoff, und/oder Ammoniak angereichert sein und wird hierzu vorzugsweise mit Ammoniak gesättigt.

Vorzugsweise ist die Reaktion so zu führen, daß bei kontinuierlichem Betrieb im stationären Zustand Wasser, EDA und PIP im Gew.-Verhältnis von 10 bis 40 : 20 bis 60 : 20 bis 50, vorzugsweise von 10 bis 40 : 20 bis 50 : 20 bis 50, besonders bevorzugt von 15 bis 25 : 20 bis 50 : 20 bis 50, insbesondere etwa 20:40:40 zugeführt werden, wobei der Anteil des PIP oder des EDA ggf. zugunsten des einen bzw. zu Lasten des anderen erniedrigt bzw. erhöht werden kann. Es ist möglich auch andere Amin - Verbindungen in den Reaktor einzuschleusen und zu TEDA umzusetzen.

Solche Amin - Verbindungen sind vorzugsweise Piperazin- Derivate wie z.B. Hydroxyethylpiperazin oder Aminoethylpiperazin. Der Zusatz dieser Verbindungen zum Eduktstrom sollte jedoch vorzugsweise einen Anteil von 20 Gew.% nicht überschreiten. 1,2-Ethanolamin kann ebenfalls eingesetzt werden. Da dieses jedoch zur Bildung von schwer abtrennbaren Nebenprodukten führen kann, ist es bevorzugt weniger als 5 Gew.% Ethanolamin einzusetzen.

Es hat sich gezeigt, daß bei einer Zugabe von insbesondere 35 bis 60 Gew.%, z.B. etwa 40 Gew.%, EDA die Reaktion kontinuierlich im stationären Zustand so geführt werden kann, daß sich EDA fast vollständig zu TEDA und PIP umsetzt, wobei PIP dem Produktstrom, z.B. destillativ, mit ggf. noch vorhandenen Zwischen- und/oder Nebenprodukten, entzogen wird und, etwa mit der selben Menge an EDA (in Gew.%) versetzt, der Reaktion erneut zugeführt werden kann.

Das Verfahren wird vorzugsweise durch Einstellung eines entsprechenden EDA / PIP Verhältnisses im Reaktorzulauf so durchgeführt, daß der Verbrauch an PIP in der Bilanz gegen 0 geht, d.h. im Ergebnis während des kontinuierlichen Betriebes im wesentlichen kein zusätzliches PIP zugeführt wird.

Bei einer solchen Reaktionsführung hat sich überraschend gezeigt, daß die Menge an ausgetragenen EDA gegen Null geht. Die Auftrennung des Reaktorausstrages ist nach dem erfindungsgemäßen Verfahren besonders einfach.

Ein besonderer Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß man Zwischenfraktionen, die sowohl TEDA als auch Piperazin enthalten, erneut dem Katalysator zuführen kann. Weiterhin können Zwangsabfälle anderer Aminverbindungen aus anderen Amincyclisierungs-/ Kondensationsreaktionen der erfindungsgemäßen Reaktion zugeführt werden, ohne daß sich die Ausbeuten wesentlich verschlechtern.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden somit folgende Vorteile erzielt:

- Das Verfahren erlaubt das als Edukt eingesetzte EDA je nach Preis und Verfügbarkeit durch Piperazin oder Piperazin - Derivate wie z.B. Hydroxyethylpiperazin oder Aminoethylpiperazin zu ersetzen.
- Es wird eine hohe Selektivität, bezogen auf die Umsetzung von EDA zu TEDA, erzielt.
- Das im wesentlichen einzige Nebenprodukt Piperazin kann bei geeigneter Reaktionsführung in den Prozeß erneut eingeschleust und dabei zu TEDA umgesetzt werden. Auch Gemische aus nicht umgesetztem Piperazin und TEDA können

dem Katalysator erneut zugeführt werden, da sich gezeigt hat, daß TEDA unter den Reaktionsbedingungen stabil ist.

5 Zur Erhöhung der Standfestigkeit können die erfindungsgemäß einzusetzenden Zeolithe geträgert werden z.B. auf Cellulosematerialien, Tonen, Bindemitteln oder Metalloxiden wie Tonerden, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid. Weiterhin ist es möglich diese als Granulat, in Kugelform oder auf Glas- oder andere Körper aufgebracht einzusetzen.

10 Als verfestigende Formgebungsprozesse für die erfindungsgemäß einzusetzenden Zeolithe können im Prinzip alle Methoden zur Erlangung einer entsprechenden Formung verwendet werden. Bevorzugt werden Verfahren, bei denen die Formgebung durch Extrusion in üblichen Extrudern, beispielsweise zu Strängen mit einem Durchmesser von üblicherweise 1 bis 10 mm, insbesondere 2 bis 5 mm, erfolgt.
15 Werden Bindemittel und/oder Hilfsmittel benötigt, ist der Extrusion zweckmäßigerweise ein Mischungs- oder Knetprozeß vorgeschaltet. Gegebenenfalls erfolgt nach der Extrusion noch ein Kalcinierungsschritt. Die erhaltenen Stränge werden gewünschtenfalls zerkleinert, vorzugsweise zu Granulat oder Splitt mit einem Partikeldurchmesser von 0,5 bis 5 mm, insbesondere 0,5 bis 2 mm. Dieses Granulat oder
20 dieser Splitt und auch auf anderem Wege erzeugte Katalysatorformkörper enthalten praktisch keine feinkörnigeren Anteile als solche mit 0,5 mm Mindestpartikeldurchmesser.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der geformte, erfindungsgemäß einzusetzende Zeolith bis zu 80 Gew.% Bindemittel, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators. Besonders bevorzugte Bindemittelgehalte sind 1 bis 50 Gew.%, insbesondere 3 bis 35 Gew.%. Als Bindemittel eignen sich im Prinzip alle für derartige Zwecke eingesetzte Verbindungen, bevorzugt werden Verbindungen, insbesondere Oxide, des Siliciums, Aluminiums, Bors, Phosphors, Zirkoniums und/oder Titans.
30 Von besonderem Interesse als Bindemittel ist Siliciumdioxid, wobei das SiO_2 auch als Kieselöl oder in Form von Tetraalkoxysilanen in den Formgebungsprozeß eingebracht werden kann. Auch als Bindemittel verwendbar sind Oxide des Magnesiums und Berylliums sowie Tone, z.B. Montmorillonit, Kaoline, Bentonite, Halloysite, Dickite, Nacrite und Anauxite.

35 Als Hilfsmittel für die verfestigenden Formgebungsprozesse sind beispielsweise Verstrangungshilfsmittel für die Extrusion zu nennen, ein übliches Verstrangungs-

mittel ist Methylcellulose. Derartige Mittel werden in der Regel in einem nachfolgendem Calcinierungsschritt vollständig verbrannt.

Bei Verwendung des erfindungsgemäß einzusetzenden Zeolith-Katalysators kann dieser unabhängig von seiner Form nach erfolgter Deaktivierung durch ein Verfahren regeneriert werden, bei dem die Regenerierung durch gezieltes Abbrennen der für die Deaktivierung verantwortlichen Beläge erfolgt. Dabei wird bevorzugt in einer Inertgasatmosphäre gearbeitet werden, die genau definierte Mengen an Sauerstoff-liefernden Substanzen enthält. Ein solches Regenerierungsverfahren ist unter anderem in der WO 98/55228 bzw. der DE 19723949-A1 beschrieben, deren Offenbarung durch diesbezügliche Bezugnahme hiermit vollumfänglich auch zum Gegenstand der vorliegenden Anmeldung gemacht wird.

Der zu regenerierende, erfindungsgemäß einzusetzende Zeolith-Katalysator wird entweder in der Umsetzungsvorrichtung oder in einem externen Ofen in einer Atmosphäre, die 0,1 bis ungefähr 20 Volumen-Anteile von Sauerstoff-liefernden Substanzen, besonders bevorzugt Sauerstoff, enthält, auf eine Temperatur im Bereich von ungefähr 250 °C bis 800 °C, vorzugsweise ungefähr 400 °C bis 550 °C und insbesondere ungefähr 450 °C bis 500 °C aufgeheizt. Dabei wird das Aufheizen vorzugsweise mit einer Aufheizrate von ungefähr 0,1 °C/min. bis ungefähr 20°C/min., vorzugsweise ungefähr 0,3°C/min bis ungefähr 15°C/min. und insbesondere 0,5°C/min. bis 10°C/min. durchgeführt.

Während dieser Aufheizphase wird der Katalysator bis zu einer Temperatur aufgeheizt, bei der die sich dort befindlichen, meist organischen Beläge zu zersetzen beginnen, während gleichzeitig die Temperatur über den Sauerstoffgehalt geregelt wird und somit nicht derart ansteigt, daß es zu Schädigungen der Katalysatorstruktur kommt. Das langsame Erhöhen der Temperatur bzw. das Verweilen bei niedriger Temperatur durch Einstellen des entsprechenden Sauerstoffgehaltes und der entsprechenden Heizleistung ist bei hohen organischen Beladungen des zu regenerierenden Katalysators ein wesentlicher Schritt zur Verhinderung einer lokalen Überhitzung des Katalysators.

Sinkt die Temperatur des Abgasstroms am Reaktorausgang trotz steigender Mengen an Sauerstoffliefernden Substanzen im Gasstrom, so ist das Abbrennen der organischen Beläge beendet. Die Dauer der Behandlung beträgt im allgemeinen jeweils ungefähr 1 bis 30, vorzugsweise ungefähr 2 bis ungefähr 20 und insbesondere ungefähr 3 bis ungefähr 10 Stunden.

Beim anschließenden Abkühlen des so regenerierten Katalysators ist darauf zu achten, daß das Abkühlen nicht zu schnell erfolgt („Abschrecken“), da sonst die mechanische Festigkeit des Katalysators negativ beeinflusst werden kann.

Der obige Begriff „Sauerstoff-liefernde Substanzen“ umfasst alle Substanzen, die in der Lage sind, unter den angegebenen Regenerierungsbedingungen Sauerstoff abzugeben oder kohlenstoff- und/oder stickstoffhaltige Rückstände zu entfernen. Insbesondere zu nennen sind: Stickoxide der Formel N_xO_y , wobei x und y so gewählt werden, daß sich ein neutrales Stickoxid ergibt, N_2O , N_2O haltiger Abgasstrom aus einer Adipinsäureanlage, NO , NO_2 , Ozon oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon. Bei Verwendung von CO_2 als Sauerstoff-liefernde Substanz werden bevorzugt Temperaturen von 500 °C bis 800 °C während der Regeneration eingestellt.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der zumindest teilweise deaktivierte Katalysator vor dem Aufheizen gemäß der Regenerationsprozedur mit einem Lösungsmittel im Umsetzungsreaktor oder in einem externen Reaktor gewaschen, um noch anhaftendes Wertprodukt zu entfernen. Dabei wird das Waschen so durchgeführt, daß zwar die jeweils am Katalysator anhaftenden Wertprodukte von diesem entfernt werden können, aber Temperatur und Druck nicht so hoch gewählt werden, daß die meist organischen Beläge ebenfalls entfernt werden. Vorzugsweise wird der Katalysator dabei mit einem geeigneten Lösungsmittel lediglich gespült. Somit eignen sich für diesen Waschvorgang alle Lösungsmittel, in denen sich das jeweilige Umsetzungsprodukt gut löst. Die benutzte Menge an Lösungsmittel sowie die Dauer des Waschvorgangs sind nicht kritisch. Der Waschvorgang kann mehrmals wiederholt und bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden. Bei Verwendung von CO_2 als Lösungsmittel ist überkritischer Druck bevorzugt, ansonsten kann der Waschvorgang unter Normaldruck bzw. erhöhtem oder überkritischem Druck erfolgen. Nach der Beendigung des Waschvorgangs wird der Katalysator im allgemeinen getrocknet. Obwohl der Trocknungsvorgang im allgemeinen unkritisch ist, sollte die Trocknungstemperatur die Siedetemperatur des zum Waschen verwendeten Lösungsmittels nicht zu stark übersteigen, um ein schlagartiges Verdampfen des Lösungsmittels in den Poren, insbesondere in den Mikroporen zu vermeiden, da auch dies zu Schädigungen des Katalysators führen kann.

Eine bevorzugte Ausführung des Herstellprozesses kann darin bestehen, daß das erfindungsgemäße, kontinuierliche Verfahren zur Synthese von TEDA bei der Regeneration des erfindungsgemäßen Katalysators nicht unterbrochen werden muß, um den

Verfahrensdurchsatz zu steigern. Dies kann durch die Verwendung von mindestens zwei parallel verschalteten Reaktoren erreicht werden.

Die Katalysatorregeneration kann derart durchgeführt werden, daß mindestens einer der parallel geschalteten Reaktoren aus der jeweiligen Reaktionsstufe abgekoppelt wird und der in diesem Reaktor enthaltene Katalysator regeneriert wird, wobei im Laufe des kontinuierlichen Verfahrens in jeder Stufe immer mindestens ein Reaktor zur Umsetzung von EDA zur Verfügung steht.

Ggf. können neben Wasser auch andere Verdünnungsmittel wie etwa Stickstoff oder Ammoniak (z.B. über die Sättigung des Eduktstroms hinaus) dem Katalysator zugeführt werden. Die Eduktkomponenten werden vorteilhafterweise vortemperiert.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches kann nach üblichen Methoden erfolgen. Eine besonders zweckmäßige Form besteht darin, das Reaktionsgemisch aufzufangen und destillativ aufzutrennen. Sofern gewünscht, kann TEDA zur Verbesserung seiner Reinheit aus geeigneten Lösemitteln umkristallisiert werden. Meist ist dies jedoch nicht erforderlich, da TEDA nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit Reinheiten größer 95 Gew.% hergestellt werden kann.

Versuchsbeispiel

In einem Festbettreaktor (1 cm Innendurchmesser, 1 m Länge) wurde die Reaktion unter isothermen Bedingungen bei 320 °C für größer 24 h durchgeführt. Die Reaktionsprodukte wurden durch übliche Methoden abgetrennt und charakterisiert. Die quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte erfolgte gaschromatographisch.

Als Katalysator wurde ein ZSM-5 Zeolith verwendet ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molares Verhältnis von 400 entsprechend einem Atomverhältnis Si:Al von 200, H⁺ Form), der vor dem Versträngen mit 20 Gew.% SiO_2 (bezogen auf die Gesamtmasse der fertigen Stränge) mit 5%-iger HCl gewaschen wurde.

Das Einsatzprodukt bestand aus 16% Wasser, 36% Ethylendiamin, 36% Piperazin und 12% Triethylendiamin. Der Eduktstrom wird so eingestellt, daß sich eine Katalysatorbelastung (WHSV, weight hourly space velocity, g Eduktmischung/ g Katalysator/ h) von 0,6 h bis 1 h ergab. Der Umsatz von Ethylendiamin betrug 100% und die Ausbeute an Triethylendiamin 97,5%.

Produkt- bzw. Eduktgemisch wiesen bei Beispielsansätzen, die etwa im stationären Zustand gefahren wurden, etwa die folgende Zusammensetzungen auf (jeweils in Gew.%)

5 Eduktgemisch
H₂O 15, EDA 36; PIP 36,0; TEDA 12; Nebenprodukte 1

Produktgemisch

H₂O 17, EDA - ; PIP 41 ; TEDA 38; Nebenprodukte 3

Als Nebenprodukte / Zwischenprodukte wurden folgende Verbindungen detektiert:

10 Dimethyl-pyrazine 0,4; N-Ethyl-piperazin 0,4; DETA 0,2
NAEP 1,0; höhere Oligomere der EPI (Sdp. >200°C) 1,3.

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von Triethylendiamin aus Ethylendiamin unter Einsatz von Zeolith-Katalysatoren dadurch gekennzeichnet, daß
- der Eduktstrom im kontinuierlichen Betrieb 5 bis 80 Gew.% Ethylendiamin enthält,
 - die Zeolith-Katalysatoren Zeolith-Katalysatoren des Pentasil-Typs mit Si : Al Atomverhältnissen von 100 zu 1 bis 700 zu 1 sind und zumindest teilweise in der
 - 10 H⁺ und/oder NH₄⁺ - Form vorliegen bzw. eingesetzt werden,
 - der Eduktstrom einen Wassergehalt 2 bis 60 Gew.% aufweist und
 - die Reaktionstemperatur von 290 bis 400°C beträgt.
- 15 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zeolith-Katalysatoren Si : Al Atomverhältnisse von 100 zu 1 bis 250 zu 1 aufweisen.
3. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperatur von 310 bis 370°C beträgt.
- 20 4. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Eduktstrom im kontinuierlichen Betrieb 20 bis 70 Gew.% Ethylendiamin enthält.
- 25 5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die WHSV von 0,05 bis 6 h⁻¹ beträgt.
6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck(absolut) im Reaktor von 0, 1 bis 10 bar beträgt.
- 30 7. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Ethylendiamin zusammen mit 0 bis 200 Mol% Piperazin eingesetzt wird.
- 35 8. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Wasser / Ethylendiamin / Piperazin im Eduktstrom etwa im Gewichtsverhältnis 10 bis 40 : 20 bis 50 : 20 bis 50 eingesetzt werden.

9. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zeolith-Katalysatoren vom Pentasil-Typ Zeolithe vom Typ ZSM-5, ZSM-11 oder deren Mischstrukturen sind.

5 10. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest teilweise Zeolith-Katalysatoren eingesetzt werden, die in einer Inertgas- Atmosphäre in Gegenwart von Sauerstoff oder Sauerstoff-liefernden Substanzen bei einer Temperatur im Bereich von 250 °C bis 800 °C regeneriert wurden, vorzugsweise mit einer Aufheizrate von etwa 0,1 °C/min. bis etwa 20°C/min.

10 11. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung ohne Unterbrechung kontinuierlich in mindestens zwei parallel verschalteten Reaktionsräumen geführt wird, von denen zumindest einer zur Regeneration des Katalysators vom Edukt- und / oder Produktstrom abkoppelbar ist.

15 12. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zeolith-Katalysatoren vom Pentasil-Typ vor dem Einsatz in dem Verfahren, vorzugsweise vor Aufbringen auf einen Träger und/oder Verstrangen, mit einer Protonen-Säure gewaschen werden.

20

25

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Januar 2001 (11.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/02404 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 487/08 //
(C07D 487/08, 241:00, 241:00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/02111

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Juli 2000 (04.07.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 30 736.9 5. Juli 1999 (05.07.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): PERFORMANCE CHEMICALS HANDELS
GMBH [DE/DE]; Zuckerkamp 3, D-21244 Buchholz
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLOCKEMANN,
Werner [DE/DE]; Zuckerkamp 3, D-21244 Buchholz
(DE). FRAUENDORFER, Erich [DE/DE]; Möwensteert
47, D-26723 Emden (DE).

(74) Anwälte: MÜLLER, Hans-Jürgen usw.; Müller,
Schupfner & Gauger, Karlstrasse 5, D-21244 Buchholz
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 17. Mai 2001.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

WO 01/02404 A3

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING TRIETHYLENE DIAMINE, USING ETHYLENE DIAMINE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TRIETHYLENDIAMIN UNTER EINSATZ VON ETHYLENDI-
AMIN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing triethylene diamine, using ethylene diamine as the educt and zeolite
catalysts of the pentasil type.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Triethylendiamin unter Einsatz von Ethylendi-
amin als Edukt und Zeolith-Katalysatoren vom Pentasil-Typ.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No

PCT/DE 00/02111

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D487/08 //(C07D487/08,241:00,241:00)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 313 753 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 3 May 1989 (1989-05-03) cited in the application claim 1	1
A	EP 0 423 526 A (BAYER AG) 24 April 1991 (1991-04-24) cited in the application claim 1	1
A	WO 89 05810 A (UNION CARBIDE CORP) 29 June 1989 (1989-06-29) page 12, paragraph 2; claims 1,27,35	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 February 2001

Date of mailing of the international search report

19/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Alfaro Faus, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int lional Application No

PCT/DE 00/02111

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0313753	A	03-05-1989	DE 3735212 A	27-04-1989
			JP 1143864 A	06-06-1989
EP 0423526	A	24-04-1991	DE 3934459 A	18-04-1991
			DE 59003534 D	23-12-1993
			JP 3133971 A	07-06-1991
WO 8905810	A	29-06-1989	US 4973709 A	27-11-1990
			DE 3851327 D	06-10-1994
			DE 3851327 T	09-02-1995
			EP 0345330 A	13-12-1989
			JP 2502541 T	16-08-1990
			JP 3127764 A	30-05-1991

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07D487/08 //(C07D487/08,241:00,241:00)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 313 753 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 3. Mai 1989 (1989-05-03) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	1
A	EP 0 423 526 A (BAYER AG) 24. April 1991 (1991-04-24) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	1
A	WO 89 05810 A (UNION CARBIDE CORP) 29. Juni 1989 (1989-06-29) Seite 12, Absatz 2; Ansprüche 1,27,35	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

A Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Februar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/02/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Alfaro Faus, I

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/02111

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0313753	A	03-05-1989	DE	3735212 A	27-04-1989
			JP	1143864 A	06-06-1989
EP 0423526	A	24-04-1991	DE	3934459 A	18-04-1991
			DE	59003534 D	23-12-1993
			JP	3133971 A	07-06-1991
WO 8905810	A	29-06-1989	US	4973709 A	27-11-1990
			DE	3851327 D	06-10-1994
			DE	3851327 T	09-02-1995
			EP	0345330 A	13-12-1989
			JP	2502541 T	16-08-1990
			JP	3127764 A	30-05-1991

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)